



TITLE:

グルタミン酸およびその塩類の結
晶化に関する研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

坂田, 義樹

CITATION:

坂田, 義樹. グルタミン酸およびその塩類の結晶化に関する研究. 京都大学, 1962, 農学博士

ISSUE DATE:

1962-09-25

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/210956>

RIGHT:

氏 名	坂 田 義 樹
	さか た よし き
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	論 農 博 第 1 0 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 9 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	グルタミン酸およびその塩類の結晶化に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教授 中 島 稔 教授 館 勇 教授 緒 方 浩 一

論 文 内 容 の 要 旨

1908年池田菊苗博士はコンブのだし汁の旨味成分はグルタミン酸であることを明らかにしたが、この発見にもとづいてわが国で調味料としてのグルタミン酸ナトリウムの製造という独特の工業が生まれたことは衆知のとおりである。これまでの L- グルタミン酸製造法としては小麦粉より分離した小麦グルテンを塩酸で加水分解してグルタミン酸を塩酸塩として分離するいわゆる塩酸塩法がその代表的な方法であったが、近年糖質を原料とする醗酵法による画期的な製造法が完成され、さらに純合成化学的な製造法も見つけられて、その工業化のための建設が進められている現状である。

これらの製造工程中で晶析は生成したグルタミン酸の分離および精製的手段として非常に重要な単位操作であるにもかかわらず、これまでこの方面の研究はほとんどなされていない。そこで著者は L- グルタミン酸を中心として、グルタミン酸およびその塩類の結晶化に関するいろいろな問題について研究し、その成果を5章にまとめたのが本論文である。

第1章は緒論であってわが国独特のグルタミン酸工業の発達の歴史ならびに現在までの工業的製造法の概略を述べ、それら各製造法を比較検討している。

第2章においては L- グルタミン酸の同質多形についての諸現象を詳細に究明し、水溶液からの多形晶出を中心とした基礎的なならびに応用的な研究成果について述べている。

(1) L- グルタミン酸には斜方晶系に属する α および β 形の2種の結晶があるが、著者はまずこれらの結晶の晶出に対するいろいろなアミノ酸や無機塩などの効果について調べた。その結果アミノ酸とくに L- アスパラギン酸、L- フェニルアラニン、L- チロシン、L- ロイシン、L- シスチンが共存すると α 形を晶析しやすくなり、また α 形の β 形への液底体転移を阻害することが明らかとなった。また多量のグルタミン酸塩が共存する場合は上記のアミノ酸が存在してもほとんど β 形が晶出することを認めた。

(2) α 結晶の液底体転移速度を測定した結果から、この転移機構は α, β 両結晶間の溶解度差による再結晶であると推定したが、この再結晶は溶液中および α 結晶の内部表面で進行し、とくに転移の初期

においては内部表面での転移の占める割合が大きいものと考えた。また乾燥した α 結晶の加熱による結晶形の変化を測定し、ここに認められる部分的な β 形への転移が吸着水あるいはとりこまれた母液を溶媒とする内部表面における液底体転移であろうと推論している。

(3) α および β 形について水に対する溶解度を測定し、またこれらを NaOH 水溶液に溶解した時発生する中和熱差を測定して両形間のエンタルピー差を求めた結果、 30°C より低い領域では α 形のほうが低いエネルギーをもち、 30°C 以上では β 形のほうがかえって低いエネルギーをもつことを明らかにした。さらに α, β 両結晶の生長速度やその活性化エネルギーを測定し結晶化の機構について論述している。

(4) α 形は β 形にくらべて沈降、ろ過などの工業的操作に対してはるかに取り扱いやすい形態であるので、L-グルタミン酸の多形晶出は工業的にもきわめて重要な意味をもっている。直接中和法によって濃縮したグルタミン酸醗酵ブロスより L-グルタミン酸を晶析分離する際、 β 形を晶出し易いので結晶の分離と洗浄が非常に困難となるが、 α 形の晶出に有効であるアミノ酸を共存せしめることによりろ過性や純度を著しく向上させることに成功した。

第3章においてはグルタミン酸およびその塩類の結晶化に際して共雑物とくにアミノ酸の挙動に注目し、とくにこれらが結晶中にとり込まれやすい事実を見出し、その不純化機構について考察を試みた。また L-グルタミン酸の粗結晶を pH5~7 の飽和水溶液中に浸漬すると次第に微細片へと崩壊する現象を観察し、フミン酸の吸着平衡を利用して粗結晶のもつ全表面積を測定した結果、みかけの表面積の数十倍の値を得、大きい内部表面をもつことを明らかにした。そしてこの結果を基として、純度97%の粗結晶では 1μ 程度の大きさの結晶子の集合からなるモザイク構造を推定し、不純物はこの内部表面に多分子層吸着をなすものと考えた。

第4章では L-グルタミン酸の水に対する溶解度に影響をおよぼす二、三の要因について調べ、さらに L- および DL- グルタミン酸のアルカリ土金属塩について固液平衡の測定を行ない、各塩についてラセミ体の構成を検討した結果、DL-Glu·Mg·4.5H₂O は明らかにラセミ混合物であり、DL-Glu·Ba·nH₂O は混合物かまたはこれに近いラセミ化合物であることが判った。また各正塩の DL 体の過飽和溶液より活性体接種による光学的分割の可否を調べた結果、ラセミ混合物である Mg 塩からは比較的安定な過程で活性体の選択晶析が進行することを見つけた。さらにグルタミン酸の共存における鉄イオンのポーラログラフ的研究を行ない、この結果から鉄イオンとグルタミン酸の錯塩生成を認めた。

第5章は結語である。

論文審査の結果の要旨

調味料としてのグルタミン酸ナトリウムの製造はわが国独特の重要な工業である。これはとくにタンパク質を原料とした場合、典型的な分離工業に属し、比較的簡単な工程のつながりからなっているが、製造工程中で晶析は分離および精製の手段としてきわめて重要な単位操作である。晶析操作は物質を得るための一つの常套手段であるにもかかわらず、晶析に関する学問は未だはっきりした体系を形づくる程度にまで進歩していない現状である。とくに有機化学の領域においてはこの種の研究は少なく、僅かにショ糖にその例をみる程度であって、アミノ酸類についての報告例はほとんどない。

本論文の著者は、グルタミン酸およびその塩類の結晶化に関する詳細な基礎研究を行ない数々の新しい

知見を得た。とくに L- グルタミン酸の同質多形に関する研究はある種のアミノ酸を添加することにより工業的操作上非常に有利な α 結晶のみを晶析することに成功し、 グルタミン酸工業に大きい貢献をもたらした。

しかし著者はこのような応用面の成果にのみ満足せず、未だ確立されていない結晶化に関しての理論的な体系づけに専心努力したのであって、著者の研究によって初めてグルタミン酸およびその塩類の結晶化についての実態が明らかにされたのである。

このように本論文は前人未踏のアミノ酸の結晶化に関して実験的・理論的な解明を行なったものであり、グルタミン酸工業の発展に偉大な貢献をなしたばかりでなく、有機化学の領域においても誠に貴重な論文といえよう。

よって本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。